

公開特許公報

昭53—141212

⑤Int. Cl.²
C 07 C 55/14
C 07 C 51/42

識別記号

⑤日本分類
16 B 621

庁内整理番号
7330—43

⑬公開 昭和53年(1978)12月 8日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭アジピン酸の採取法

①特 願 昭53—56708

②出 願 昭53(1978) 5 月15日

優先権主張 ③1977年 5 月14日③西ドイツ国
(DE)④P 2721858.2

⑦発 明 者 オットー・アルフレート・グロ
スキンスキイ

ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・ゼムメル
ヴァイスシュトラッセ 8

同. ノルベルト・ペトリ

ドイツ連邦共和国6710フランケ
ンタール・マックス・ベックマ

ン・シュトラッセ 17

⑦発 明 者 ヨハネス・ハイン

ドイツ連邦共和国6940ワインハ
イム・レルヘンウエーク 7

同 ハンス・ライトナー

ドイツ連邦共和国6710フランケ
ンタール・タウヌシュトラッ
セ 22

⑦出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・カール
ボツシュトラッセ 38

⑦代 理 人 弁理士 小林正雄

明 細 書

発明の名称

アジピン酸の採取法

特許請求の範囲

2.0 m/秒以上の流速を有する反応混合物を
薄層で、反応混合物の流れが妨害されない割合
で、冷媒に対し向流でらせん状に導くことを特
徴とする、外部冷却により反応熱を除去しなが
ら、10～50℃の温度において硝酸を用いて
処理することによる、シクロヘキサンの空気酸
化に際して生ずる酸性洗浄水からのアジピン酸
の採取法。

発明の詳細な説明

本発明は、シクロヘキサンの空気酸化に際し
て生ずる酸性洗浄水から、外部冷却により反応
熱を除去しながら10～40℃の温度において
硝酸を用いて処理することにより、アジピン酸
を採取する方法に関する。

空気によるシクロヘキサンの酸化に際しては、
シクロヘキサノール及びシクロヘキサンのほか、

副生物(アブストライフ酸)としてモノー及び
ジカルボン酸、エステル、ラクトン、炭素原
子6個以下のオキシカルボン酸及びオキシカル
ボン酸などを含有するいわゆる「酸性洗浄水」
が生ずる。この酸性洗浄水中に溶存する副生物
は、たとえばヘーミツシエ・テヒニーク 13 巻
1961年 137及び138頁により知られて
いるように、場合によりシクロヘキサノール及
びシクロヘキサノンの溶存部を留去しかつ溶液
を濃縮したのち、硝酸を用いて後酸化すること
によりジカルボンの混合物に変えられる。この
場合通常は約50℃の温度と1～2時間の滞留
時間で操作し、その際反応熱を除去するため冷
却面を設けるか又は減圧下に反応温度で水の一
部を留去する。高い温度とこれに関連する腐食
を回避するため、強度の発熱反応により生ずる
反応熱を、冷却面を経て除去することが試みら
れた。しかし冷却面は、析出するジカルボン酸
により短時間内にその効力をほとんど失つて了
う。したがってドイツ特許出願公告 12772
39号明細書に記載されているように、生ずる

反応熱を沸騰する二酸化窒素又は沸騰する溶剤により除去することも行われた。溶剤の併用は工業的に費用がかかり、また沸騰する二酸化窒素による除熱にも問題がないわけではない。

したがって本発明の課題は、反応熱を冷却面を経て除去する際に冷却面に析出するジカルボン酸の付着を減少又は防止し、そして支障のない反応の進歩を保証することであつた。

本発明は、2.0 m/秒以上の流速を有する反応混合物を薄層で、反応混合物の流れが妨害されない割合で、冷媒に対し向流でらせん状に導くことを特徴とする、外部冷却により反応熱を除去しながら、10～50℃の温度において硝酸を用いて処理することによる、シクロヘキサンの空気酸化に際して生ずる酸性洗浄水からのアジピン酸の採取法である。

この新規方法は、冷却面におけるジカルボン酸の析出を、反応が長時間にわたり支障なく進行するように減少させることが簡単に達成されるという利点を有する。さらにこの方法には、沸騰冷却のために高価な冷媒を併用しなくても

- 3 -

で操作してもよい。滞留時間は一般に1～2時間であり、反応混合物中の出発物質の濃度及び温度に依存する。最適滞留時間は予試験により容易に定めうる。

反応は強発熱性で進行する。したがって希望する反応温度を保持するためにはよく冷却することが必要である。本発明によれば外部冷却により反応熱が除去され、その際反応混合物は薄層でらせん状に、反応混合物の流れが妨害されない割合で、冷媒に対し向流で導かれる。層の厚さ(用いる熱交換器の水路の幅)は普通は6～30 mm、特に有利には10～25 mmである。そのために適する装置は、らせん状熱交換器であり、このものは、たとえばトーマス・シュタインコップフト社ドレスデン1969年発行のグルンドオペラチオネン・ヘーミツシエル・フェルファレーンステヒニーク(ファウク/ミューラー)392及び393頁に記載されている。反応混合物は反応帯域から取出され、このらせん状熱交換器に導通され、そして再び反応帯域に返送される。

- 5 -

よいという利点もある。

出発物質として用^{られ}いる酸性洗浄水は、通常は有機物質含量が20～50重量%のものとして得られ、この物質は一般にω-ヒドロキシカプロン酸45～55重量%、アジピン酸30～40重量%、グルタル酸及びこはく酸5～10重量%及びモノカルボン酸5～15重量%を含有する。好ましくはこれから水との共沸蒸留により、まずシクロヘキサノールとシクロヘキサノンのわずかな溶存量を分離し、そして溶液を約30～98重量%の含量に蒸発濃縮する。

酸化剤としては、一般に47～78重量%特に57～66重量%の濃度を有する硝酸が用いられる。反応混合物中の硝酸濃度は一般に40～50重量%である。洗浄水中に含有される有機物質100 kg当り、通常は無水物換算で硝酸80～100 kgを必要とする。

酸化は10～50℃の温度で行われる。10～40℃特に20～30℃の温度^{を保つこと}が好ましい。通常は大気圧で操作するが、若干の加圧又は減圧、すなわち約600～1500 mm Hgの範囲内

- 4 -

本発明の重要な特色は、冷却に際し反応混合物を2.0 m/秒以上の流速で移動させることであり、特に2.5～6 m/秒の流速が好ましい。さらに他の重要な特色は、冷却に際して反応混合物の流れが妨害されないこと、すなわち流れが、たとえば内部構造物たとえばらせん状熱交換器に普通な隔離ビンにより影響を受けないことである。それ故反応混合物の側に隔離ビンを有しないらせん状熱交換器を用いるべきである。反応混合物と接触する冷却面を研磨することは特に有利である。

らせん状熱交換器の運転は、この技術分野で普通の方法により、たとえば冷却される材料が内から外に向つて又は外から内に向つてらせん状に導かれ、いずれの場合にも冷媒は反対方向に流れるように行われる。

反応混合物の仕上げ処理は、たとえば冷却により結晶状に析出したアジピン酸を濾過して分離することにより行われる。その母液からは、若干の溶存二酸化窒素をたとえば空気を吹込むことにより除去し、減圧下に水を留去し、次の

- 6 -

で濃縮母液を冷却したのち、若干量のアジピン酸がさらに得られる。場合により酸化窒素類含有ガスを分離除去したのち、その硝酸含量が50～65重量%に増加する程度に母液を濃縮し、こうして濃縮された母液を一部反応に返送することも推奨される。

本発明の方法により製造されるアジピン酸は、たとえば混合ポリエステルを製造するため、又は土壌固化に適するアジピン酸ジエステルを製造するために好適である。

実施例 1

内容20 m³の容器中でアブストライフ酸(33重量%) 2 m³/時を60%硝酸10 m³/時により酸化した。反応に際して発生する熱を、外部にあるらせん状熱交換器(36 m²)により除去した。混合物の循環量は開始時300 m³/時、伝熱係数Kは1400 (Kcal/m²度)、混合物の流速は3.7 m/秒、そして開始温度は31℃であつた。

予定の終末温度の40℃に到達したとき、反応を中断した。混合物の循環量は205 m³/時

に、伝熱係数Kは1050に、流速は2.7 m/秒に低下していた。運転時間は257時間であつた。

実施例 2

溶液を80℃に昇温して析出物を溶解したのち、実施例1の操作を繰返した。その結果は実施例1と同じであつた。

比較例

らせん状熱交換器の代わりに100 m²の管束冷却器を用い、反応を実施例1と同一の条件下で行つた。わずか47時間の運転時間ののち、40℃の予定終末温度に達した。この場合は300 m³/時の混合物循環量が250 m³/時に、1500の伝熱係数値Kが320に、そして4.0 m/秒の混合物流速が2.3 m/秒に低下した。

出願人 バスフ・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁理士 小林 正 雄

